



Year: 1994

Umsetzung von Di(tert-butyl)- und Diphenyldiazomethan mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen: Isolierung und Kristallstruktur des primären Cycloadduktes

Mlostoń, Grzegorz ; Petit, Mireille ; Linden, Anthony ; Heimgartner, Heinz

Abstract: Reaction of Di(tert-butyl)- and Diphenyldiazomethane and 1,3-Thiazole-5(4H)-thiones: Isolation and Crystal Structure of the Primary Cycloadduct Reactions of diazo compounds with C=S bonds proceed via the formation of thiocarbonyl ylides, which, under the reaction conditions, undergo either 1,3-dipolar cycloadditions or electrocyclic ring closure to thiiranes (Scheme 1). With the sterically hindered di(tert-butyl)diazomethane (2c), 1,3-thiazole-5(4H)-thiones 1 react to give spirocyclic 2,S-dihydro-1,3,4-thiadiazoles 3 (Scheme 2). These adducts are stable in solution at -20°, and they could be isolated in crystalline form. The structure of 3c was established by X-ray crystallography. In CDCl₃ solution at room temperature, a cycloreversion occurs, and the adducts of type 3 are in an equilibrium with 1 and 2c. In contrast, the reaction of 1 with diphenyldiazomethane (2d) gave spirocyclic thiiranes 4 as the only product in high yield (Scheme 3). The crystal structure of 4b was also determined by X-ray analysis. The desulfurization of compounds 4 to 4,5-dihydro-5-(diphenylmethylidene)-1,3-thiazoles 5 was achieved by treating 4 with triphenylphosphine in boiling THF. The crystal structure of 5f is shown.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19940770204>

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich

ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-86621>

Journal Article

Published Version

Originally published at:

Mlostoń, Grzegorz; Petit, Mireille; Linden, Anthony; Heimgartner, Heinz (1994). Umsetzung von Di(tert-butyl)- und Diphenyldiazomethan mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen: Isolierung und Kristallstruktur des primären Cycloadduktes. *Helvetica Chimica Acta*, 77(2):435-444.

DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.19940770204>

39. Umsetzung von Di(*tert*-butyl)- und Diphenyldiazomethan mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen: Isolierung und Kristallstruktur des primären Cycloadduktes

von Grzegorz Mlostoń*

Institut für Chemie der Universität Łódź, Narutowicza 68, PL-90-136 Łódź

und Mireille Petit¹⁾, Anthony Linden und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(23.XII.93)

Reaction of Di(*tert*-butyl)- and Diphenyldiazomethane and 1,3-Thiazole-5(4*H*)-thiones: Isolation and Crystal Structure of the Primary Cycloadduct

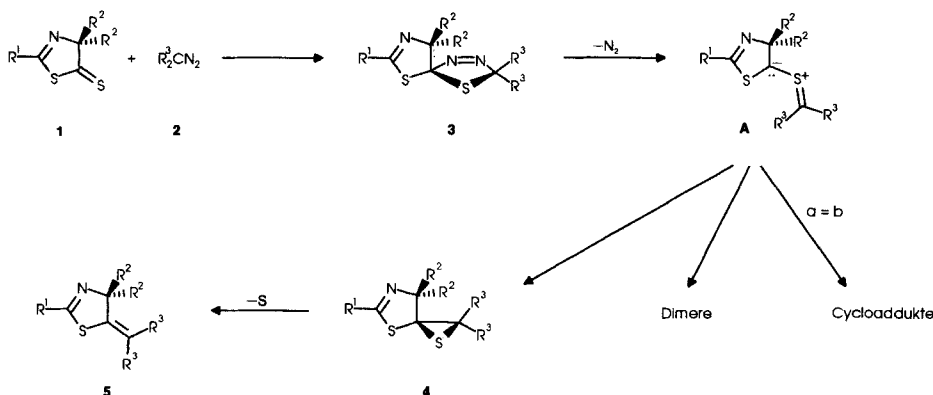
Reactions of diazo compounds with C=S bonds proceed *via* the formation of thiocarbonyl ylides, which, under the reaction conditions, undergo either 1,3-dipolar cycloadditions or electrocyclic ring closure to thiiranes (*Scheme 1*). With the sterically hindered di(*tert*-butyl)diazomethane (**2c**), 1,3-thiazole-5(4*H*)-thiones **1** react to give spirocyclic 2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazoles **3** (*Scheme 2*). These adducts are stable in solution at -20° , and they could be isolated in crystalline form. The structure of **3c** was established by X-ray crystallography. In CDCl_3 solution at room temperature, a cycloreversion occurs, and the adducts of type **3** are in an equilibrium with **1** and **2c**. In contrast, the reaction of **1** with diphenyldiazomethane (**2d**) gave spirocyclic thiiranes **4** as the only product in high yield (*Scheme 3*). The crystal structure of **4b** was also determined by X-ray analysis. The desulfurization of compounds **4** to 4,5-dihydro-5-(diphenylmethylidene)-1,3-thiazoles **5** was achieved by treating **4** with triphenylphosphine in boiling THF. The crystal structure of **5f** is shown.

1. Einleitung. – Vor kurzem haben wir über Reaktionen von 4,4-disubstituierten 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** mit 2-Diazopropan (**2a**) und Diazomethan (**2b**) berichtet [1] [2]. Beide Umsetzungen verlaufen über Thiocarbonyl-ylide **A** als reaktive Zwischenprodukte, die im Falle der Reaktion mit **2a** mit den Dipolarophilen Fumarodinitril und Thiobenzophenon abgefangen werden konnten [1] (*Scheme 1*). In Abwesenheit dieser Dipolarophile gehen die Thiocarbonyl-ylide **A** mit $\text{R}^3 = \text{Me}$ leicht eine Cyclisierung zu Spirothiiranen **4** ein, die unter S-Abspaltung die 4,5-Dihydro-5-isopropyliden-1,3-thiazole **5** als einziges Produkt liefern [1]. Sowohl die primär gebildeten spirocyclischen 1,3,4-Thiadiazole **3** ($\text{R}^3 = \text{Me}$) als auch die Thiirane **4** ($\text{R}^3 = \text{Me}$) wurden in Lösung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Bei der Umsetzung mit CH_2N_2 (**2b**) zersetzen sich die entsprechenden Spiro-Verbindungen **3** ($\text{R}^3 = \text{H}$) schon bei Temperaturen um -78° , wie die Bildung der sogenannten ‘*Schönberg*-Produkte’ unter diesen Bedingungen zeigt [2]. Die Spiro-Derivate **4** von Thiiranen ($\text{R}^3 = \text{H}$) sind dagegen so stabil, dass sie bei Raumtemperatur isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden können; ihre Zersetzung zu den 5-Methyliden-Derivaten **5** ($\text{R}^3 = \text{H}$) tritt dabei nur langsam ein.

¹⁾ Teilweise aus der geplanten Diplomarbeit von M. P., Universität Zürich.

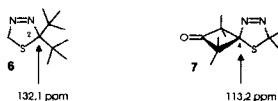
Schema 1



Wir hofften nun, bei Umsetzungen von Diazo-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, zu stabileren Zwischenprodukten zu gelangen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Reaktionen von **1** mit (*t*-Bu)₂CN₂ (**2c**) und Ph₂CN₂ (**2d**) beschrieben.

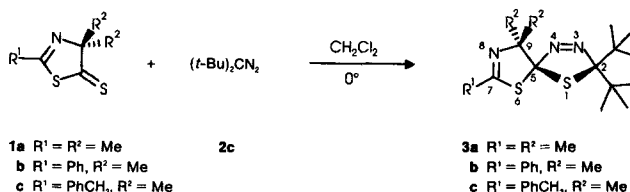
2. Umsetzung mit Di(*tert*-butyl)diazomethan (2c**).** – Di(*tert*-butyl)diazomethan (**2c** [3]) wurde durch Oxidation von 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-hydrazon [4] mit Nickel-peroxid [5] erhalten. Die Umsetzung von **1a–c** mit **2c** in CH₂Cl₂ bei 0° führte zu einer raschen Entfärbung der rotorange-farbenen Thiazolthion-Lösung. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene farblose Festkörper wurde jeweils aus Pentan bei ca. –20° umkristallisiert. Aufgrund von Elementaranalyse, NMR- und Massenspektrum handelt es sich um (1:1)-Addukte, denen wir die Struktur **3** (Schema 2) zuschreiben. Sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum treten für die geminalen Me- und (*t*-Bu)-Gruppen je zwei Signale auf, was mit der spirocyclischen Struktur **3** im Einklang ist. Überraschend ist die chemische Verschiebung von zwei quartären C-Atomen bei ca. 118 und 124 ppm, die den sp³-hybridisierten C(2) und C(5) entsprechen müssen²). Festgelegt wurde die Struktur im Falle von **3c** durch eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung (Fig. 1, s. Kap. 4). Bemerkenswert an dieser Struktur ist, dass alle Bindungen, die von C(2) und C(5) ausgehen, vergleichsweise lang sind³), die (N=N)-Bindung ist dagegen relativ kurz (Tab. 2).

²) Im monocyclischen 1,3,4-Thiadiazol **6** [7] absorbiert C(2) (entspricht C(5) von **3**) bei 132,1 ppm und C(4) im spirocyclischen **7** [6] [8] erscheint bei 113,2 ppm (entspricht C(2) in **3**).



³) Dies ist auch bei früher untersuchten spirocyclischen Verbindungen mit dem 1,3,6-Trithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en-Gerüst beobachtet worden, ohne dass im ¹³C-NMR-Spektrum für das Spiro-C-Atom eine extreme Tieffeld-Verschiebung beobachtet wurde [9].

Schema 2

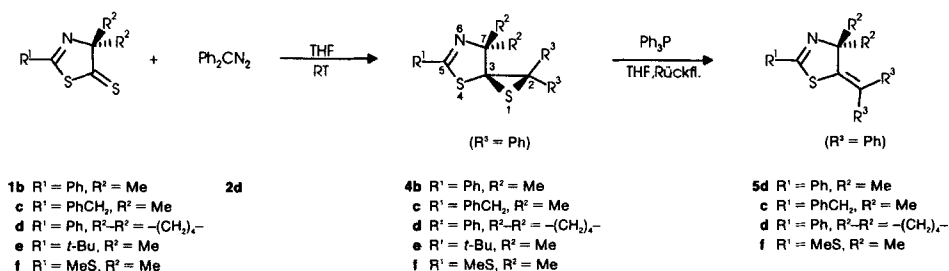


Die kristallinen Produkte **3** zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam, in CDCl_3 -Lösung rascher, unter Rotfärbung. Mittels $^1\text{H-NMR}$ wurde gezeigt, dass sich in Lösung ($c \approx 10^{-1} \text{ M}$) ein Gleichgewicht zwischen **3** und den Edukten **1** und **2c** einstellt.

3. Umsetzung mit Diphenyldiazomethan (2d). – Diphenyldiazomethan (**2d**) wurde durch Oxidation von Benzophenon-hydrason mit HgO ('gelbes Quecksilberoxid') in Et_2O in Gegenwart von MeOK hergestellt [11]. Die Umsetzung mit den 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1b–f** in THF bei Raumtemperatur, die ebenfalls unter spontaner Entfärbung der Thiazolthion-Lösung verlief, lieferte nach Abdampfen des Lösungsmittels jeweils als einziges Produkt das entsprechende spirocyclische Thiirane **4** (Schema 3). Die Struktur der Thiirane wurde aufgrund der NMR- und Massenspektren, sowie der Elementaranalysen hergeleitet und im Falle von **4b** mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung festgelegt (Fig. 2, s. Kap. 4). Die (C–S)-Bindungen im Thiiran-Ring sind ebenfalls lang (1,826 und 1,833 Å, verglichen mit der durchschnittlichen sp^3 -(C–S)-Bindung von 1,81 Å); dagegen ist die (C–C)-Bindung kurz (1,504 Å).

Die kristallinen Thiirane **4b, d–f** sind bei Raumtemperatur stabil, das ölige Benzyl-Derivat **4c** spaltet dagegen beim Stehenlassen langsam S ab. Die Entschwefelung zu den 5-(Diphenylmethyliden)-Derivaten **5b–d, f** gelang mit guten Ausbeuten durch Erhitzen von THF-Lösungen der entsprechenden Thiirane in Gegenwart von Ph_3P . Nach chromatographischer Reinigung wurden die Produkte in Ausbeuten von 75–100% erhalten. Von **5f** wurden für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle erhalten; die Molekül-Struktur ist in Fig. 3 wiedergegeben (s. Kap. 4).

Schema 3



4. Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen von 3c, 4b und 5f (s. Tab. 1, Fig. 1–3)⁴). – Intensitätsmessung und Verfeinerung. Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem *Rigaku-AFC5R*-Diffraktometer im '(ω -2 θ)-scan'-Modus mit MoK_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) und einem '12-kW rotating-anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für *Lorentz*- und *Polarisationsfaktoren* und im Falle von **3c** und **4b** für Absorptionen (empirische Korrekturen, Programm DIFABS [12]) unterzogen. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [13].

Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Alle H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden; ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet. Die kristallographischen Daten sind in der Tab. 1, die Molekülstrukturen in den Fig. 1–3 wiedergegeben.

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Verbindungen **3c**, **4b** und **5f**

| | 3c | 4b | 5f |
|---|--|---|---|
| Kristallisiert aus | Pentan | Hexan/ Et_2O | Hexan |
| Empirische Formel | $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}_2$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ | $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ |
| Formelgewicht | 389,62 | 387,56 | 325,49 |
| Kristallfarbe | farblos | farblos | farblos |
| Kristallform | Prismen | Prismen | Prismen |
| Kristallgrösse | $0,15 \times 0,20 \times 0,35$ | $0,20 \times 0,27 \times 0,37$ | $0,33 \times 0,33 \times 0,38$ |
| Kristallsystem | monoclin | orthorhombisch | triclin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P2_12_12_1$ | $P\bar{1}$ |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| ber. Dichte [gcm^{-3}] | 1,227 | 1,293 | 1,294 |
| Gitterparameter | | | |
| Zahl der zentrierten | | | |
| Reflexe | 24 | 19 | 19 |
| Bereich [°] | $34 < 2\theta < 39$ | $30 < 2\theta < 35$ | $39 < 2\theta < 40$ |
| a [Å] | 13,973(3) | 10,458(3) | 10,101(2) |
| b [Å] | 11,884(2) | 18,887(3) | 10,785(2) |
| c [Å] | 14,148(2) | 10,079(4) | 9,091(2) |
| α [°] | 90 | 90 | 107,03(2) |
| β [°] | 116,195(9) | 90 | 114,19(1) |
| γ [°] | 90 | 90 | 69,94(2) |
| V [Å ³] | 2108,1(5) | 1991(1) | 835,1(3) |
| Temp. [°C] | –100(1) | –100(1) | –100(1) |
| Scan-Typ | ω -2 θ | ω -2 θ | ω -2 θ |
| Linearer Absorptionskoeffizient | | | |
| $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm^{-1}] | 2,511 | 2,640 | 3,010 |
| Absorptionskorrektur min, max | 0,876, 1,079 | 0,819, 1,203 | – |
| $2\theta_{\text{max}}$ [°] | 55 | 60 | 60 |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 5262 | 6594 | 5105 |
| Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe | 4825 | 5808 | 4851 |
| Zahl der verwendeten Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) | 3133 | 4622 | 3749 |
| Zahl der Variablen | 359 | 328 | 275 |
| R | 0,0363 | 0,0383 | 0,0351 |
| R_w^a) | 0,0301 | 0,0359 | 0,0341 |
| 'Goodness of fit' | 1,408 | 1,386 | 2,168 |
| Final A_{max}/σ | 0,0003 | 0,0004 | 0,0003 |
| $\Delta\rho$ (max, min) [e Å^{-3}] | 0,24, –0,23 | 0,27, –0,27 | 0,29, –0,25 |

^a) Minimisierte Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$, mit $1/w = \sigma^2(F_o) + (0,005F_o)^2$.

⁴) Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim *Cambridge Crystallographic Data Center*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert.

Die neutralen Streufaktoren für die schwereren Atome wurden aus [14a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [15]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [16]; die Werte für A_f' und A_f'' stammen aus [14b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des 'TEXSAN'-software'-Pakets [17] durchgeführt.

Für das in einer polaren Raumgruppe kristallisierende **4b** wurden die *Friedel*-Paare aller symmetrieunabhängigen Reflexe bestimmt. Mit diesen Daten wurde versucht, die absolute Konfiguration der Moleküle zu ermitteln [18]. Die Verfeinerung des Enantiopol-Parameters mit Hilfe des CRYSTALS-Programmes [19] ergab einen Wert von 0,55(7), d. h. beim untersuchten Kristall handelt es sich um einen merohedralem Zwilling.

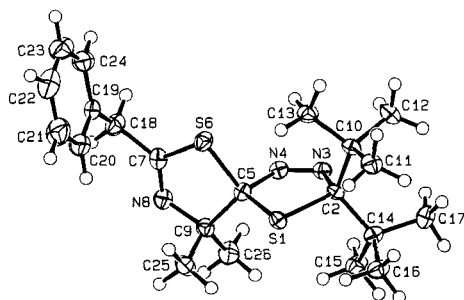


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [10] der Molekül-Struktur von **3c** im Kristall (willkürliche Numerierung der Atome)

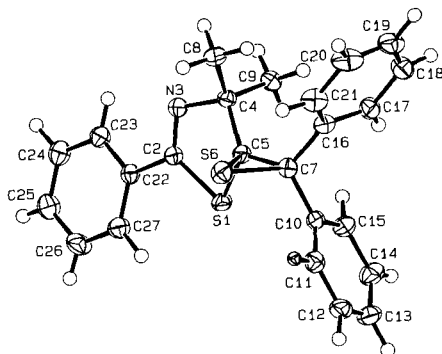


Fig. 2. ORTEP-Darstellung [10] der Molekül-Struktur von **4b** im Kristall (willkürliche Numerierung der Atome)

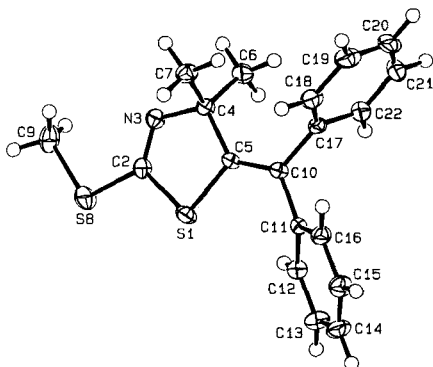


Fig. 3. ORTEP-Darstellung [10] der Molekül-Struktur von **5f** im Kristall (willkürliche Numerierung der Atome)

5. Diskussion. – Die Diazo-Verbindungen **2c** und **2d** gehen mit der (C=S)-Bindung von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** wie erwartet spontane 1,3-dipolare Cycloadditionen ein (vgl. [1] [2] und dort zit. Lit.; *Schema 1*). Bei der Umsetzung von (*t*-Bu)₂CN₂ (**2c**) ist es erstmals in dieser von uns untersuchten Reihe gelungen, die primär gebildeten (1:1)-Addukte **3** als stabile Verbindungen zu erhalten und deren Kristallstruktur zu bestimmen

(Fig. 1)⁵). Wie schon erwähnt, ist einerseits die chemische Verschiebung der Atome C(2) und C(5) nach tiefem Feld bemerkenswert, und andererseits fällt auf, dass in **3c** die von diesen Atomen ausgehenden Bindungen ungewöhnlich lang sind (Tab. 2). Die Torsionswinkel um die Bindungen zum Spiro-Atom C(5) deuten auf eine gewisse Planarisierung von C(5) hin, wobei das S(1)-Atom des Thiadiazol-Rings relativ nahe (Abweichung 0,75 Å) zur Thiazol-Ringebene zu liegen kommt, während sich N(4) mit einem Abstand von 1,64 Å weit ausserhalb dieser Ebene befindet. Es ist verlockend, diese Befunde mit der Struktur **B**, die auf dem Wege zum Übergangszustand der N₂-Abspaltung (*i.e.* **3** → **A**) liegt, zu interpretieren (Schema 4). Umso erstaunlicher ist es, dass keine N₂-Abspaltung der Addukte **3** beobachtet werden konnte. Die Bildung des planaren Thiocarbonyl-ylids, die mit einer Drehung der CR₂-Gruppe um 90° verbunden ist, muss bei sterisch anspruchsvollen Substituenten R³ erschwert sein. Beim Erhöhen der Temperatur tritt deshalb die Cycloreversion zu **1** und **2c** ein. Damit in Einklang stehen die langen Bindungen S(1)–C(2) und N(4)–C(5) in der Kristallstruktur.

Im Falle der Reaktionen mit Ph₂CN₂ (**2d**) ist das primäre (1:1)-Addukt **3** (R³ = Ph) offensichtlich bei Raumtemperatur nicht stabil und reagiert *via* N₂-Abspaltung und Elektrocyclisierung zum Thiiran **4** (R³ = Ph), wie dies auch bei Umsetzungen mit CH₂N₂ (**2b**) [2] und 2-Diazopropan (**2a**) [1] beobachtet worden ist. Im Gegensatz zu den Produkten jener Reaktionen (**4**, R³ = H bzw. Me) sind die Thiirane **4** im Falle von R³ = Ph aber stabil, d. h. die Entschwefelung ist deutlich erschwert⁶) (vgl. [26] und dort zit. Lit.). Bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zur Umsetzung mit CH₂N₂ [2] weder Addukte der intermediär gebildeten Thiocarbonyl-ylide an **1** (Bildung der sogenannten 'Schönberg-Produkte') noch Dimere der Thiocarbonyl-ylide beobachtet wurden (vgl. die in [2] zit.

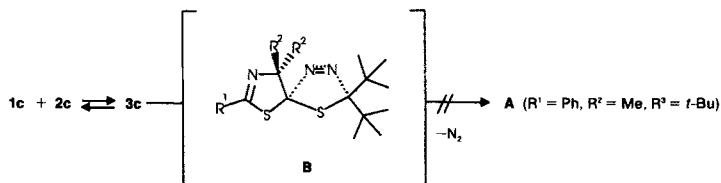
Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Torsionswinkel [°] in der Kristallstruktur von **3c**

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| S(1)–C(2) | 1,850(2) | S(6)–C(7) | 1,774(2) |
| C(2)–N(3) | 1,501(3) | C(7)–N(8) | 1,269(3) |
| N(3)–N(4) | 1,233(2) | N(8)–C(9) | 1,475(2) |
| N(4)–C(5) | 1,511(3) | C(5)–C(9) | 1,587(3) |
| S(1)–C(5) | 1,808(2) | C(2)–C(10) | 1,599(3) |
| C(5)–S(6) | 1,836(2) | C(2)–C(14) | 1,595(3) |
| N(8)–C(9)–C(5)–N(4) | –88,7(2) | S(1)–C(5)–N(4)–N(3) | –7,7(2) |
| S(1)–C(5)–C(9)–N(8) | 150,3(1) | N(3)–N(4)–C(5)–C(9) | –133,7(2) |
| S(6)–C(5)–C(9)–N(8) | 24,7(2) | S(6)–C(5)–N(4)–N(3) | 114,1(2) |
| S(1)–C(5)–S(6)–C(7) | –145,1(1) | N(4)–C(5)–S(1)–C(2) | 10,0(1) |
| N(4)–C(5)–S(6)–C(7) | 98,2(1) | S(6)–C(5)–S(1)–C(2) | –106,4(1) |
| C(7)–S(6)–C(5)–C(9) | –19,0(1) | C(9)–C(5)–S(1)–C(2) | 133,5(2) |
| N(8)–C(7)–S(6)–C(5) | 10,2(2) | S(1)–C(2)–N(3)–N(4) | 7,8(2) |
| S(6)–C(7)–N(8)–C(9) | 4,2(3) | C(5)–N(4)–N(3)–C(2) | –0,2(3) |
| C(7)–N(8)–C(9)–C(5) | –19,5(3) | S(1)–C(5)–N(4)–N(3) | –7,7(2) |

⁵) Bei Raumtemperatur stabile 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole wurden z. B. auch bei Umsetzungen von CH₂N₂ mit Di(*tert*-butyl)-thioketon [6] [7], Adamantanthion [6] [20] [21] und 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon [6] [22] erhalten (vgl. auch [23] [24]). Die entsprechenden Umsetzungen mit 2-Diazopropan ergaben noch wesentlich stabilere Cycloaddukte (vgl. [8] [24]). Von diesen Produkten ist aber keine Kristallstruktur bekannt.

⁶) Im Falle der an C(2) mit nur einer Ph-Gruppe substituierten Derivate vom Typ **4** tritt die Entschwefelung schon bei Raumtemperatur ein [25].

Schema 4



Lit.). Wie im Falle der Reaktion mit 2-Diazopropan [1] ist dies möglicherweise mit sterischer Hinderung zu erklären. Als einzige Stabilisierung der Thiocarbonyl-ylide bleibt dann die Cyclisierung zum Thiiran **4** übrig, was die hohen Ausbeuten an **4** zu erklären vermag. Die Kristallstruktur von **4b** zeigt, dass auch hier das Spiro-C-Atom fast eine trigonale Pyramide bildet, d.h. dass die Tetraeder-Geometrie stark verzerrt ist. Das Thiiran-C-Atom liegt nahezu in der Thiazol-Ringebene (mittlerer Abstand 0,211 Å), während das Thiiran-S-Atom stark aus der Ebene abweicht (1,896 Å). Auch in diesem Falle ist man versucht, die gefundene Geometrie als nahe beim Übergangszustand der Desulfurierung zu **5b** liegend zu interpretieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, für finanzielle Unterstützung, unseren analytischen Abteilungen für Spektren und Analysen und Frau I. Klingenfuss für ihre Hilfe bei den Berechnungen der Kristallstrukturbestimmung. G.M. dankt dem Polnischen Komitee zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (KBN) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes 2P 303 058 05.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [2] [9].

1. *Ausgangsmaterialien.* Die 1,3-Thiazol-5(4H)-thione **1a–e** wurden gemäss früher beschriebenen Verfahren hergestellt [27] [28], **1f** durch Umsetzung von Methyltrithiokohlensäure mit 2,2-Dimethyl-3-(N-methyl-N-phenyl-amino)-2H-azirin und säurekatalysierte Cyclisierung [29]. Für die Synthese von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-diazopentan (Di(*tert*-butyl)diazomethan, (*t*-Bu)₂CN₂, **2c**) wurde ein neues Verfahren entwickelt; Diphenyldiazomethan (Ph₂CN₂, **2d**) wurde gemäss [11] hergestellt.

2,2,4,4-Tetramethyl-3-diazopentan (Di(*tert*-butyl)diazomethan, **2c**). Eine Lsg. von 3,12 g (20 mmol) 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-hydraxon [4] in 100 ml Et₂O wurde unter Rühren portionenweise mit 15 g sorgfältig getrocknetem Nickel-peroxid [5] versetzt. Dabei erwärmte sich das Gemisch zum Sieden und färbte sich rot. Nach 1 h Rühren bei RT. konnte im ¹H-NMR kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden. Nach Abdampfen des Lsgm. wurde die rote Flüssigkeit 2× im Wasserstrahlvakuum destilliert: 2,31 g (75%) **2c** [3]. Blutrote Flüssigkeit. Sdp. 51–52°/12 Torr.

2. *Umsetzungen von 1 mit 2c.* Es wurde jeweils eine Lsg. von 1 mmol **1** in 2 ml CH₂Cl₂ im Eisbad gekühlt und unter Rühren 169,5 mg (1,1 mmol) **2c** in 0,5 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Dabei wurde keine Gas-Entwicklung beobachtet. Nach einigen min bei 0° wurde das Lsgm. i. V. entfernt, der Rückstand 2× in je 5 ml Pentan gelöst und das Lsgm. wieder abgedampft. Umkristallisation in Pentan bei –20° lieferte farblose Kristalle in den angegebenen Ausbeuten.

2.1. 2,2-Di(*tert*-butyl)-7,9,9-trimethyl-1,6-dithia-3,4,8-triazaspiro[4.4]nona-3,7-dien (**3a**). Aus 159,3 mg (1 mmol) 2,4,4-Trimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1a**); 260 mg (82%) **3a**. Nach erneuter Umkristallisation bei –20° (Pentan) wurden 210 mg analysenreines **3a** erhalten. Farblose Prismen. Schmp. 86–88° (Zers. unter Rot-Färbung).

IR (KBr): 3007w, 2994w, 2984m, 2967m, 2921w, 2877w, 1643s (C=N), 1565m (N=N), 1485w, 1476w, 1392w, 1372m, 1362m, 1358m, 1222w, 1183m, 1135w, 1047w, 980m, 870m, 702w, 636w. ¹H-NMR (CDCl₃, –20°): 2,24 (s, Me–C(7)); 1,47, 1,45 (2s, 2 Me–C(9)); 1,23, 1,18 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR (CDCl₃, –20°): 161,9 (s, C(7)); 131,5, 127,5 (2s, C(2), C(5)); 82,6 (s, C(9)); 44,4, 43,0 (2s, 2 Me₃C); 31,2, 30,7 (2q, 2 Me₃C); 26,4, 23,0, 20,6 (3q, 3 Me). MS (25°): 313 (0,03, *M*⁺), 285 (1, [*M* – N₃]⁺), 187 (10), 159 (24), 154 (21, 2c⁺), 126 (17), 111 (59), 86 (27), 83 (45, [MeCNCMe₂]⁺), 70 (84), 57 (100). Anal. ber. für C₁₅H₂₇N₃S₂ (313,51): C 57,46, H 8,68, N 13,40, S 20,45; gef.: C 57,27, H 8,67, N 13,22, S 20,53.

2.2. 2,2-Di(tert-butyl)-9,9-dimethyl-7-phenyl-1,6-dithia-3,4,8-triazaspiro[4.4]nona-3,7-dien (**3b**). Aus 221,3 mg (1 mmol) 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1b**): 341 mg (91%) **3b**. Nach erneuter Umkristallisation bei –20° (Pentan) wurden 363 mg analysenreines **3b** erhalten. Farblose Kristalle. Schmp. 95–96° (Zers. unter Rot-Färbung). IR (KBr): 3020w, 3000w, 2984m, 2973s, 2925w, 2875w, 1606s (C=N), 1580w, 1565w (N=N), 1487m, 1477w, 1460w, 1447m, 1393m, 1379w, 1370m, 1363w, 1358m, 1325w, 1260s, 1206m, 1180w, 1173w, 1125w, 1050w, 991s, 965w, 954s, 877m, 771s, 694s, 683m, 618m. ¹H-NMR (CDCl₃, –20°): 7,85–7,8 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, 3 arom. H); 1,58 (br. s, 2 Me–C(9)); 1,25, 1,23 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR (CDCl₃, –20°): 162,7 (s, C(7)); 132,6, 131,6, 131,4 (3s, C(2), C(5), 1 arom. C); 128,5, 127,9, 126,5 (3d, 5 arom. CH); 83,2 (s, C(9)); 44,4, 43,0 (2s, 2 Me₃C); 31,2, 30,8 (2q, 2 Me₃C); 26,4, 23,1 (2q, 2 Me–C(9)). MS (100°): *M*⁺ nicht sichtbar, 221 (12, 1b⁺), 154 (5, 2c⁺), 145 (100, [PhCNCMe₂]⁺), 111 (10), 104 (47), 77 (9), 70 (14), 57 (35). Anal. ber. für C₂₀H₂₉N₃S₂ (375,57): C 63,96, H 7,78, N 11,19, S 17,07; gef.: C 64,57, H 8,04, N 11,01, S 16,51.

2.3. 7-Benzyl-2,2-di(tert-butyl)-9,9-dimethyl-1,6-dithia-3,4,8-triazaspiro[4.4]nona-3,7-dien (**3c**). Aus 235,4 mg (1 mmol) 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1c**): 338 mg (87%) **3c**. Nach erneuter Umkristallisation bei –20° (Pentan) wurden 270 mg analysenreines **3c** erhalten. Farblose Kristalle. Schmp. 69–70° (Zers. unter Rot-Färbung). IR (KBr): 3020w, 3000w, 2980m, 2969s, 2925w, 2875w, 1637s (C=N), 1560m (N=N), 1496m, 1486w, 1454w, 1392m, 1370m, 1358m, 1325w, 1203m, 1112w, 1050w, 987m, 971w, 967w, 867m, 748m, 700m, 633m. ¹H-NMR (CDCl₃, –20°): 7,4–7,3 (m, 5 arom. H); 3,94, 3,78 (AB, *J* = 14,9, PhCH₂); 1,49 (br. s, 2 Me–C(9)); 1,21, 1,13 (2s, 2 *t*-Bu). ¹³C-NMR (CDCl₃, –20°): 165,4 (s, C(7)); 135,0, 131,5, 127,0 (3s, C(2), C(5), 1 arom. C); 128,8, 128,7, 127,3 (3d, 5 arom. CH); 82,3 (s, C(9)); 44,4, 43,0 (2s, 2 Me₃C); 41,1 (t, PhCH₂); 31,2, 30,7 (2q, 2 Me₃C); 26,3, 22,9 (2q, 2 Me–C(9)). MS (90°): *M*⁺ nicht sichtbar, 235 (11, 1c⁺), 160 (12), 159 (100, [PhCH₂CNCMe₂]⁺), 144 (15), 117 (11), 103 (13), 91 (33), 69 (8), 57 (31). Anal. ber. für C₂₁H₃₁N₃S₂ (389,60): C 64,74, H 8,02, N 10,78, S 16,46; gef.: C 65,07, H 8,11, N 10,86, S 16,46.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle wurden aus Pentan bei –20° gewonnen.

3. Cycloreversion der Verbindungen **3** in CDCl₃-Lösung bei RT. Die Verbindungen **3a–c** waren bei –20° stabil, verfärbten sich aber bei RT. langsam rot. In CDCl₃-Lsg. verlief die Zersetzung zu **1** und **2c** rascher und konnte durch NMR verfolgt werden: Eine Lsg. von 36,71 mg (0,117 mmol) frisch umkristallisiertem **3a** in 1 ml CDCl₃ färbte sich bei RT. schon nach wenigen min rot. In Abständen von ca. 1 h wurden im ¹H-NMR die Konzentrationen⁷⁾ von **1a**, **2c** und **3a** bestimmt. Die *s* bei 2,21, 1,47, 1,45, 1,23 und 1,18 wurden **3a** zugeordnet, das *s* bei 1,12 gehört zu **2c** und die *s* bei 2,46 und 1,46 zu **1a**. Die nach Erreichen des Gleichgewichts aus dem Integral-Verhältnis berechneten Konzentrationen betrugen für **1a** und **2c** 37,5 · 10^{–3} mol · l^{–1} und für **3a** 79,6 · 10^{–3} mol · l^{–1}. Daraus ergibt sich *K*_e = 16,9 · 10^{–2} mol · l^{–1}.

In analoger Weise wurden die Dissoziationskonstanten für **3b** und **3c** zu 2,0 · 10^{–2} bzw. 2,5 · 10^{–2} mol · l^{–1} bestimmt.

4. Umsetzungen mit **2d**. Zu einer Lsg. von **1** in abs. THF (ca. 2,5 ml THF pro 0,1 mmol **1**) wurde frisch hergestelltes **2d** bei RT. zugegeben. Die tief violette Mischung wurde dann 18–20 h bei RT. gerührt, wobei sich die Farbe der Lsg. nach hellgelb änderte. Das nach dem Abdampfen des Lsgm. i. V. erhaltene **4** wurde mittels präp. DC (Hexan/Et₂O 10:1), bzw. im Falle von **4c** mittels SC (Hexan/AcOEt 8:1), gereinigt. Die schwach gelben Kristalle wurden in wenig THF gelöst und nach Zugabe von Hexan bzw. Hexan/Et₂O 5:1 umkristallisiert.

4.1. 7,7-Dimethyl-2,2,5-triphenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**4b**). Aus 500 mg (2,26 mmol) **1b** und 444 mg (2,29 mmol) **2d**: 863 mg (98%) **4b**. Farblose Kristalle. Schmp. 190,2–191,2°. IR: 2970m, 2940w, 1600m, 1580m, 1490m, 1450s, 1385w, 1360m, 1315w, 1270s, 1175m, 1165 (sh), 1120m, 1085m, 1035w, 1005w, 960s, 905w, 840w, 705s, 695s, 655m, 615m, 610m. ¹H-NMR: 7,8–7,65 (m, 6 arom. H); 7,5–7,2 (m, 9 arom. H); 1,39, 1,20 (2s, 2 Me). ¹³C-NMR: 161,9 (s, C(5)); 145,2, 136,9, 133,3 (3s, 3 arom. C); 131,2–127,8 (arom. CH); 83,7 (s, C(3)); 78,5 (s, C(7)); 60,5 (s, C(2)); 27,1, 22,5 (2 br. q, 2 Me). CI-MS: 390 (12), 389 (28), 388 (100, [*M* + 1]⁺), 358 (7), 357 (25), 356 (91, [(*M* + 1) – S]⁺). Anal. ber. für C₂₄H₂₁NS₂ (387,57): C 74,38, H 5,46, N 3,61, S 16,55; gef.: C 74,44, H 5,57, N 3,40, S 16,81.

⁷⁾ Auch nach mehreren h konnten keine Nebenprodukte beobachtet werden; es wird deshalb angenommen, dass die Summe der Konzentrationen 100% beträgt.

Einkristalle für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden aus Hexan/Et₂O gewonnen.

4.2. 5-Benzyl-7,7-dimethyl-2,2-diphenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**4c**). Aus 92 mg (0,39 mmol) **1c** und 120 mg (0,62 mmol) **2d**: 144 mg (92%) **4c**. Farbloses Öl. Bei RT. wird langsam S abgespalten. ¹H-NMR: 7,65–7,55 (m, 6 arom. H); 7,4–7,15 (m, 9 arom. H); 3,86, 3,77 (AB, J = 14,8, PhCH₂); 1,29, 1,11 (2s, 2 Me). ¹³C-NMR: 164,6 (s, C(5)); 144,9, 136,8, 135,3 (3s, 3 arom. C); 130,6–126,5 (arom. CH); 84,4 (s, C(3)); 77,7 (s, C(7)); 60,6 (s, C(2)); 41,5 (t, PhCH₂); 26,8, 22,3 (2q, 2 Me). CI-MS: 404 (9), 403 (22), 402 (71, [M + 1]⁺), 372 (8), 371 (29), 370 (100, [(M + 1) – S]⁺), 369 (7), 167 (9).

4.3. 2,2,10-Triphenyl-1,11-dithia-9-azadispiro[2.0.4.3]undec-9-en (**4d**). Aus 116 mg (0,47 mmol) 2-Phenyl-3-thia-1-azaspiro[4.4]non-1-en-4-thion (**1d**) und 129 mg (0,66 mmol) **2d**: 143 mg (74%) **4d**. Farblose Kristalle. Schmp. 177,7–178,9°. IR: 2950m, 2870w, 1595m, 1575m, 1490m, 1445s, 1320m, 1260m, 1175m, 1135 (br.), 1080m, 1030w, 990s, 955m, 900w, 840w, 705s, 695s, 660m, 615m, 605m. ¹H-NMR: 7,8–7,65 (m, 6 arom. H); 7,45–7,2 (m, 9 arom. H); 2,5–2,35, 2,05–1,95 (2m, je 1 H); 1,85–1,6 (m, 3 H); 1,45–1,3, 1,15–1,05, 0,95–0,8 (3m, je 1 H). ¹³C-NMR: 161,2 (s, C(10)); 145,4, 137,0, 133,6 (3s, 3 arom. C); 131,0–127,6 (arom. CH); 89,7 (s, C(4)); 82,1 (s, C(3)); 60,8 (s, C(2)); 37,9, 37,8, 25,5, 25,1 (4t, 4 CH₂). CI-MS: 416 (6), 415 (13), 414 (47, [M + 1]⁺), 384 (8), 383 (30), 382 (100, [(M + 1) – S]⁺), 362 (13), 361 (50), 167 (13). Anal. ber. für C₂₆H₂₃NS₂ (413,61): C 75,50, H 5,61, N 3,39, S 15,50; gef.: C 75,53, H 5,62, N 3,63, S 15,25.

4.4. 5-(tert-Butyl)-7,7-dimethyl-2,2-diphenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**4e**). Aus 42 mg (0,21 mmol) 2-(tert-Butyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1e**) und 50 mg (0,26 mmol) **2d**: 43 mg (56%) **4e**. Farblose Kristalle. Schmp. 149,6–151,5°. IR: 2970s, 2900w, 2870w, 1610s, 1490m, 1475m, 1460m, 1445s, 1395w, 1380w, 1365m, 1315w, 1270w, 1170m, 1115m, 1085m, 1045s, 1000s, 940w, 920w, 905w, 880w, 845w, 825w, 705s, 650m, 610m. ¹H-NMR: 7,65–7,55 (m, 4 arom. H); 7,3–7,1 (m, 6 arom. H); 1,19, 0,99 (2s, 2 Me); 1,13 (s, t-Bu). ¹³C-NMR: 173,9 (s, C(5)); 145,3, 137,1 (2s, 2 arom. C); 132,3–127,3 (arom. CH); 83,9 (s, C(3)); 77,7 (s, C(7)); 60,7 (s, C(2)); 37,9 (s, Me₃C); 28,8 (q, Me₃C); 26,9, 22,4 (2q, 2 Me). CI-MS: 370 (8), 369 (21), 368 (100, [M + 1]⁺), 336 (17, [(M + 1) – S]⁺). Anal. ber. für C₂₂H₂₅NS₂ (367,58): C 71,89, H 6,86, N 3,81, S 17,44; gef.: C 72,17, H 7,11, N 3,59, S 17,72.

4.5. 7,7-Dimethyl-5-(methylthio)-2,2-diphenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**4f**). Aus 83 mg (0,43 mmol) 4,4-Dimethyl-2-(methylthio)-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1f**) und 118 mg (0,61 mmol) **2d**: 122 mg (79%) **4f**. Farblose Kristalle. Schmp. 146,0–146,8°. IR: 2990m, 2930w, 1600w, 1565s, 1555s, 1490m, 1445m, 1380w, 1360m, 1315w, 1165s, 1135 (sh), 1115m, 1085m, 1035w, 990s, 960m, 920w, 900w, 840w, 705s, 680m, 650m, 610m. ¹H-NMR: 7,7–7,6 (m, 4 arom. H); 7,35–7,2 (m, 6 arom. H); 2,48 (s, MeS); 1,31, 1,08 (2s, 2 Me). ¹³C-NMR: 160,4 (s, C(5)); 144,8, 136,5 (2s, 2 arom. C); 130,7–126,4 (arom. CH); 84,5 (s, C(3)); 78,3 (s, C(7)); 60,3 (s, C(2)); 26,9, 22,8 (2q, 2 Me); 14,6 (q, MeS). CI-MS: 360 (15), 359 (24), 358 (100, [M + 1]⁺), 327 (6), 326 (26, [(M + 1) – S]⁺), 167 (18). Anal. ber. für C₁₉H₁₉NS₃ (357,51): C 63,83, H 5,35, N 3,92, S 26,90; gef.: C 63,99, H 5,18, N 4,06, S 26,64.

5. Entschwefelung der Thiirane **4**. Eine Lsg. von **4** in THF (ca. 5 ml THF pro 0,1 mmol **4**) wurde mit Ph₃P versetzt und 16–18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. i. V. wurde mittels präp. DC (Hexan/Et₂O 5:1 bzw. Hexan/AcOEt 3:1) aufgearbeitet und das Produkt aus Hexan umkristallisiert.

5.1. 5-(Diphenylmethyliden)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (**5b**). Aus 40 mg (0,1 mmol) **4b** und 40 mg (0,15 mmol) Ph₃P; DC mit Hexan/AcOEt 3:1: 34 mg (96%) **5b**. Farblose Kristalle. Schmp. 186–188°. IR: 2970s, 2930m, 1605m, 1575m, 1495m, 1445m, 1375w, 1360m, 1315w, 1260s, 1160s, 1135 (sh), 1075m, 1035w, 1000w, 960s, 835w, 705s, 695s, 660m, 620m, 610m. ¹H-NMR: 7,8–7,7 (m, 6 arom. H); 7,45–7,2 (m, 9 arom. H); 1,42 (s, 2 Me). ¹³C-NMR: 159,9 (s, C(2)); 147,3, 145,3, 140,5, 133,2, 133,1 (5s, 3 arom. C, C(5), Ph₂C); 130,9–127,0 (arom. CH); 81,4 (s, C(4)); 28,5 (q, 2 Me). CI-MS: 358 (7), 357 (20), 356 (100, [M + 1]⁺), 340 (4). Anal. ber. für C₂₄H₂₁NS (355,51): C 81,09, H 5,95, N 3,94, S 9,02; gef.: C 80,93, H 5,71, N 3,86, S 9,28.

5.2. 2-Benzyl-5-(diphenylmethyliden)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-1,3-thiazol (**5c**). Aus 144 mg (0,36 mmol) **4c** und 140 mg (0,53 mmol) Ph₃P; SC mit Hexan/Et₂O/AcOEt 16:1:1: 80 mg (60%) **5c**. Farblose Kristalle. Schmp. 118,5–120,4°. IR: 2990w, 2950m, 1625m, 1595w, 1490m, 1450w, 1440w, 1355w, 1150s, 1110m (br.), 1070m, 1025w, 950w, 820w, 830w, 695s, 650m, 605w. ¹H-NMR: 7,45–7,1 (m, 15 arom. H); 3,77 (s, PhCH₂); 1,33 (s, 2 Me). ¹³C-NMR: 162,9 (s, C(2)); 147,5, 145,0, 140,3, 135,5, 133,0 (5s, 3 arom. C, C(5), Ph₂C); 129,8–126,3 (arom. CH); 80,5 (s, C(4)); 40,7 (t, PhCH₂); 28,2 (q, 2 Me). CI-MS: 372 (8), 371 (28), 370 (100, [M + 1]⁺), 167 (25). Anal. ber. für C₂₅H₂₃NS (369,53): C 81,26, H 6,72, N 3,79, S 8,68; gef.: C 80,93, H 6,28, N 4,13, S 8,40.

5.3. 4-(Diphenylmethyliden)-2-phenyl-3-thia-1-azaspiro[4.4]non-1-en (**5d**). Aus 99 mg (0,24 mmol) **4d** und 97 mg (0,37 mmol) Ph₃P; DC mit Hexan/Et₂O 5:1: 64 mg (70%) **5d**. Farblose Kristalle. Schmp. 178,0–178,5°. IR: 2960m, 2870w, 1605m, 1575w, 1490m, 1445m, 1315w, 1260s, 1135m (br.), 1075m, 1030w, 995m, 965w, 840w, 710s, 695s, 660w, 615m. ¹H-NMR: 7,8–7,7 (m, 6 arom. H); 7,45–7,2 (m, 9 arom. H); 2,2–2,05, 2,05–1,9, 1,85–1,7, 1,3–1,15 (4m, je 2 H). ¹³C-NMR: 158,3 (s, C(2)); 147,5, 145,9, 140,5, 133,4, 132,6 (5s, 3 arom. C, C(4), Ph₂C); 130,7–126,9

(arom. CH); 91,1 (s, C(5)); 42,3, 25,8 (2t, 4 CH₂). CI-MS: 384 (9), 383 (23), 382 (100, [M + 1]⁺). Anal. ber. für C₂₆H₂₃NS (381,54): C 81,85, H 6,08, N 3,67, S 8,40; gef.: C 81,85, H 6,38, N 3,97, S 8,68.

5.4. 5-(Diphenylmethyliden)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-(methylthio)-1,3-thiazol (5f). Aus 88 mg (0,25 mmol) **4f** und 100 mg (0,38 mmol) Ph₃P; DC mit Hexan/AcOEt 3:1: 58 mg (72%) **5f**. Farblose Kristalle. Schmp. 160,5–162,1°. IR: 2980m, 2930w, 1575s, 1490m, 1460w, 1445m, 1360w, 1315w, 1185m, 1155s, 1135 (sh), 1075m, 995s, 965m, 835w, 820w, 710s, 655m, 610m. ¹H-NMR: 7,35–7,15 (m, 10 arom. H); 2,48 (s, MeS); 1,32 (s, 2 Me). ¹³C-NMR: 158,0 (s, C(2)); 147,7, 145,0, 140,2, 132,8 (4s, 2 arom. C, C(5), Ph₂C); 129,8–127,1 (arom. CH); 81,0 (s, C(4)); 28,5 (q, 2 Me); 14,5 (q, MeS). CI-MS: 328 (9), 327 (19), 326 (100, [M + 1]⁺), 310 (6). Anal. ber. für C₁₉H₁₉NS₂ (325,45): C 70,12, H 5,88, N 4,30, S 19,70; gef.: C 70,31, H 5,74, N 4,53, S 19,63.

Einkristalle für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden aus Hexan erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1825.
- [2] M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715.
- [3] D. H. R. Barton, F. S. Guziec, J. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794.
- [4] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4530.
- [5] K. Nakagawa, R. Konaka, T. Nakata, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1597.
- [6] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Lodz, 1991.
- [7] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7045.
- [8] R. Huisgen, G. Mlostoń, *Heterocycles* **1990**, *30*, 737.
- [9] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [10] C. K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1976.
- [11] J. B. Miller, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 560; vgl. auch L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth., Coll. Vol.* **1955**, *3*, 351.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [14] D. T. Cromer, J. T. Waber, 'International Tables for X-ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, a) pp. 71–98; b) pp. 149–150.
- [15] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [16] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [17] TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0. Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.
- [18] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876; G. Bernardinelli, H. D. Flack, *ibid.* **1985**, *41*, 500.
- [19] J. R. Carruthers, D. L. Watkin, CRYSTALS, Issue 9, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, 1986.
- [20] A. P. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon, B. Abegaz, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3885; A. P. Krapcho, M. P. Silvon, J. Goldberg, E. G. E. Jahngen, *ibid.* **1974**, *39*, 860.
- [21] R. Huisgen, G. Mlostoń, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1049.
- [22] R. Huisgen, G. Mlostoń, C. Fulka, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2207.
- [23] R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwisch, X. Li, G. Mlostoń, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511.
- [24] R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, J. Rapp, *Lectures Heterocycl. Chem.* **1987**, *9*, S-1.
- [25] M. Petit, H. Heimgartner, unveröffentlicht.
- [26] F. S. Guziec, Jr., L. J. Sanfilippo, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6241.
- [27] C. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374.
- [28] P. Wipf, C. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1001.
- [29] J. Shi, Dissertation, Universität Zürich, 1993.